

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192549
(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.CI. C08L 75/04

(21)Application number : 2000-001329

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 07.01.2000

(72)Inventor : OMORI HIDEKI
MATSUURA KAZUNARI
TAKEUCHI YOSHITO
UKAI JUNZO
NOMURA MASATO
NAKANISHI KOICHI

(54) POLYURETHANE RESIN-BASED MATERIAL FOR SLUSH MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polyurethane resin-based materials for slush molding superior in thermal aging resistance, light aging resistance and the like to conventional polyurethane resin-based materials.

SOLUTION: The polyurethane resin based slush molding materials comprise (A) a thermoplastic polyurethane elastomer, terminal groups of which have been sealed with (a2) a polymeric monool having a number average molecular weight of ≥ 200 , and which has a number average molecular weight of 10,000–60,000 and a heat softening initiation temperature of 120–200° C, (B) a plasticizer, (C) a compound having ≥ 2 radically polymerizable unsaturated group in the molecule and, if necessary, additives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3595482

[Date of registration] 10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-192549

(P2001-192549A)

(43)公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F.I

テ-マコード(参考)

C08L 75/04

C08L 75/04

4J002

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願2000-1329(P2000-1329)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(22)出願日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(74)代理人 100098969

弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

(57)【要約】

【課題】 従来のポリウレタン樹脂系のものに比べ、耐熱老化性、耐光老化性等に優れたポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が200以上の高分子モノオール (a 2) で末端が封止されてなり、数平均分子量が10,000~60,000で、熱軟化開始温度が120~200°Cの熱可塑性ポリウレタンエラストマー

(A)、可塑剤 (B)、ラジカル重合性不飽和基を分子中に2個以上含有する化合物 (C)、および必要により添加剤からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が200以上の高分子モノオール(a2)で末端が封止されてなり、数平均分子量が10,000~60,000で、熱軟化開始温度が120~200°Cの熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ラジカル重合性不飽和基を分子中に2個以上含有する化合物(C)、および必要により添加剤からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料。

【請求項2】 (A)が過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と該高分子モノオール(a2)、数平均分子量500~10,000の高分子ジオール(a3)および必要により低分子ジオール(a4)とから誘導されるイソシアネット基末端ウレタンプレポリマー(a)と、脂肪族系ジアミン(b)とを反応させて得られる熱可塑性ウレタンエラストマーである請求項1記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項3】 (a2)がポリエステルモノオール、(a3)がポリエステルジオールである請求項2記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項4】 (a2)と(a3)のモル比が1:(4~140)である請求項2または3記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項5】 (A)の分子量分布(M_w/M_n)が2.4以下である請求項1~4いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項6】 平均粒径が100~400μmの粉体であり、かつ100μm未満の粒子の含有量が20重量%以下である請求項1~5いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスラッシュ成形用材料に関する。さらに詳しくは、紫外線照射下および高温下での長期耐久性を有する成形体を与えるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】スラッシュ成形法は、複雑な形状(アンダーカット、深絞り等)の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等の用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル(以下PVCといふ)系粉末がこのような用途に使用されている(例えば特開平5-279485号公報)。しかし、軟質化されたPVCは低分子量の可塑剤を多量に含有するため、可塑剤の凝固点以下ではソフト感が消失してしまう問題があった。また、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成(フォギング)したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化に

よる黄変の問題があった。上記問題点を解決し、多量の低分子量可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を使用したものが提案されている(例えば特開平08-277341号各公報)。しかしながら、この方法においても、主体樹脂の熱可塑性ポリウレタン樹脂の分子量分布が広いため樹脂自身に低分子量物を含有し、このため紫外線照射下および高温下での長期耐久性試験時に、樹脂表面が軟化し変形するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点が改善された、紫外線照射下および高温下での長期耐久性を有した自動車インストルメントパネル等の成形体を得ることのできるスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、数平均分子量が200以上の高分子モノオール(a2)で末端が封止されてなり、数平均分子量が10,000~60,000で、熱軟化開始温度が120~200°Cの熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ラジカル重合性不飽和基を分子中に2個以上含有する化合物(C)、および必要により添加剤からなるスラッシュ成形用材料である。

【0005】本発明における熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)としては、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、分子量200以上の高分子モノオール(a2)、数平均分子量500~10,000の高分子ジオール(a3)および必要により低分子ジオール(a4)とから誘導されるイソシアネット基末端ウレタンプレポリマー(a)に、脂肪族系ジアミン(b)を反応させることにより得られるものが挙げられる。

【0006】上記(a)を構成する脂肪族系ジイソシアネート(a1)としては、①炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2~18の脂肪族ジイソシアネート【エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HD1)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等】;②炭素数4~15の脂環族ジイソシアート【イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン

等】：③炭素数8～15の芳香脂肪族ジイソシアネート [m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート (XDI)、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 等]；④これらのジイソシアネートの変性物（カーボジイミド基、ウレトジオニン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するジイソシアネート変性物）；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはIPDIおよび水添MDIである。

【0007】上記高分子モノオール(a2)としては、ポリエステルモノオール、ポリエーテルモノオール、ポリエーテルエステルモノオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0008】上記ポリエステルモノオールとしては、例えば①低分子ジオールおよび低分子モノオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体との縮合重合によるもの；②低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体および炭素数2～6のモノカルボン酸〔脂肪族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等〕との縮合重合によるもの；③低分子モノオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの；④低分子モノオールを開始剤としてジカルボン酸無水物およびアルキレンオキサイドを反応させたもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0009】上記①または②の低分子ジオールの具体例としては炭素数2～8の脂肪族ジオール類〔直鎖ジオール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど）、分岐鎖を有するジオール（プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペントンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ブロバンジオール、1,2-,1,3-もしくは2,3-ブタンジオールなど）〕；環状基を有するジオール類〔炭素数6～15の脂環基含有ジオール〔1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、水添ビスフェノールAなど〕、炭素数8～20の芳香環含有ジオール(m-もしくはp-キシリレンジグリコールなど)、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど）のオキシアルキレンエーテル、多核フェノール類（ジヒドロキシナフタレンなど）のオキシアルキレンエーテル、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートなど〕；これらのアルキレンオキサイド付加物（分子量500未満）およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0010】上記および以下において、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1,2-、1,3-、1,4-もしくは2,3-ブチレンオキサイド、ステレンオキ

サイド、炭素数5～10またはそれ以上の α -オレファンオキサイド、エピクロルヒドリンおよびこれらの2種以上の併用系（ブロックまたはランダム付加）が挙げられる。

【0011】低分子ジオールのうち好ましいものは脂肪族ジオールおよび脂環基含有ジオールである。

【0012】上記①、③または④の低分子モノオールの具体例としては、炭素数1～8の脂肪族モノオール類

〔直鎖モノオール（メタノール、エタノール、プロパンオール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールなど）、分岐鎖を有するモノオール（イソブロピルアルコール、ネオペンチルアルコール、3-メチル-1-ペンタノール）など〕；炭素数6～10の環状基を有するモノオール類〔脂環基含有モノオール（シクロヘキサンオールなど）、芳香環含有モノオール（ベンジルアルコールなど）など〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族モノオールである。

【0013】上記①または②のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、炭素数4～15の脂肪族ジカルボン酸〔コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、マル酸など〕、炭素数8～12の芳香族ジカルボン酸

〔テレフタル酸、イソフタル酸など〕、これらのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキルエステル（ジメチルエステル、ジエチルエステルなど）、酸ハライド（酸クロライド等）など〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0014】上記②のモノカルボン酸としては、炭素数2～8の脂肪族モノカルボン酸類〔酢酸、プロピオン酸、酪酸など〕、炭素数7～10の芳香族モノカルボン酸類〔安息香酸など〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0015】上記③のラクトンモノマーとしては炭素数4～12のラクトン、たとえば γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0016】ポリエーテルモノオールとしては、モノオール〔たとえば前記低分子モノオール、炭素数6～60またはそれ以上の1価フェノール類〔フェノール、クレゾール、キシレノール、モノーまたはジアルキル（炭素数2～12）フェノール、スチレン化（1～5モル）フェノールなど〕など〕にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物があげられる。

【0017】これらのうち好ましいものは、脂肪族モノオールにアルキレンオキサイドが付加したものである。

【0018】また、ポリエーテルエステルモノオールとしては、上記ポリエステルモノオールにおいて原料の低分子モノオールに代えて上記ポリエーテルモノオールまたは前記低分子モノオールもしくは1価フェノール類の

アルキレンオキサイド低モル付加物（分子量200未満）を用いて得られるもの；前記ポリエステルモノオールにアルキレンオキサイドを付加して得られるものが挙げられる。

【0019】これら高分子モノオール（a2）のうちで好ましいものはポリエステルモノオールであり、さらに好ましいものは低分子モノオールおよび低分子ジオールとジカルボン酸との重縮合物である。

【0020】該（a2）の数平均分子量は通常200以上、好ましくは500～3,000、さらに好ましくは1,000～2,000である。数平均分子量が200未満では耐久性が不十分となる。上記および以下において数平均分子量（以下Mn）は、ゲルバーミネーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、ポリスチレンなどの分子量標準サンプルから得た検量線を基に算出される値である。

【0021】（a）を構成する高分子ジオール（a3）としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0022】ポリエステルジオールとしては、例えば⑤低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキル（炭素数1～4）エステル、酸ハライド等〕またはジアルキルカーボネート（アルキル基の炭素数1～4）との縮合重合によるもの；⑥低分子ジオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの；⑦低分子ジオールを開始剤としてジカルボン酸無水物およびアルキレンオキサイドを反応させたもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0023】上記⑤、⑥または⑦の低分子ジオールとしては前記（a2）の原料として例示したものが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジオールおよび脂環基含有ジオールである。

【0024】上記⑤のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、前記（a2）の原料として例示したものが挙げられる。

【0025】上記⑥のラクトンモノマーとしては前記（a2）の原料として例示したものが挙げられる。

【0026】ポリエーテルジオールとしては、2個の水酸基含有化合物（たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類など）にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物があげられる。

【0027】上記2価のフェノール類としてはビスフェノール類〔ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど〕、单環フェノール類〔カテコール、ハイドロキノンなど〕などが挙げられる。

【0028】

【0029】これらのうち好ましいものは、2価フェノール類にアルキレンオキサイドが付加したものであり、

さらに好ましいものは2価フェノール類にEOが付加したものである。

【0030】また、ポリエーテルエステルジオールとしては、前記ポリエステルジオールにおいて原料の低分子ジオールに代えて上記ポリエーテルジオールを用いたもの、例えば上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0031】これら高分子ジオール（a3）のうちで好ましいものはポリエステルジオールであり、更に好ましいものは低分子ジオールとジカルボン酸との重縮合物である。

【0032】該（a3）のMnは通常500～10,000、好ましくは800～5,000、さらに好ましくは1,000～3,000である。数平均分子量が500未満では十分なソフト感が得られず、10,000を越えると所望の強度が発現しない。

【0033】該（a2）および（a3）の製造方法としては特に限定はされず、（a2）と（a3）を別々に合成してもよいし、（a2）と（a3）を同時に合成してもよい。好ましいのは（a2）と（a3）を同時に合成する方法〔（a3）を製造する際に低分子モノオールまたはモノカルボン酸を共存させて（a2）と（a3）の混合物を製造する方法〕である。

【0034】本発明において、（a）を構成する（a2）と（a3）のモル比は通常1：(4～140)、好ましくは1：(5～70)、さらに好ましくは1：(6～30)である。この範囲内とすることで低分子量物含量が少なく耐久性に優れる（A）が得られる。

【0035】該（a2）および（a3）と共に必要により使用される低分子ジオール（a4）としては、前記ポエステルジオールの出発物質として例示した低分子ジオールが使用できる。該（a4）として好ましいものは脂肪族ジオールである。また該（a4）の使用量は（a3）の重量に基づいて通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0036】イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a）を形成する際の（a1）、（a2）、（a3）および（a4）のモル比は、（a1）1モルに対し、（a2）は通常0.01～0.5モル、好ましくは0.03～0.2モル、（a3）は通常0.2～0.7モル、好ましくは0.3～0.6モル、（a4）は通常0～0.2モル、好ましくは0.05～0.15モルである。また、（a1）と〔（a2）+（a3）+（a4）〕のモル比は、通常1：(0.2～0.8)、好ましくは1：(0.3～0.7)である。該（a）の遊離イソシアネート基含量は通常1～10重量%、好ましくは3～6重量%である。

【0037】該ウレタンプレポリマー（a）を製造する

際の反応温度は、ウレタン化を行う際に通常採用される温度と同じでよく、溶剤を使用する場合は通常20°C~100°Cであり、溶剤を使用しない場合は通常20°C~220°C、好ましくは80°C~200°Cである。

【0038】上記プレポリマー化反応において、反応を促進するために必要によりポリウレタンに通常用いられる触媒を使用することができる。該触媒としては、例えばアミン系触媒【トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど】、錫系触媒【トリメチルチルラウレート、ジブチルチルジラウレート、ジブチルチルマレートなど】などが挙げられる。

【0039】

【0040】該(a)との反応に用いる脂肪族系ジアミン(b)としては、炭素数6~18の脂環族ジアミン【4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等】；炭素数2~12の脂肪族ジアミン【エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等】；炭素数8~15の芳香脂肪族ジアミン【キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン等】およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソホロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【0041】上記(A)の形成反応において、ウレタンプレポリマー(a)のイソシアネート基1当量に対する(b)の当量比は、通常0.7~1.2当量、好ましくは0.8~1.1当量、さらに好ましくは0.9~1.05当量である。

【0042】(A)としては上記(a)と(b)とを反応させて得られるものが好ましいが、それ以外にも(a)をジオール（例えば前記低分子ジオール）で伸長したもの；(a1)、(a2)および必要により(a3)をNCO/OH当量比が0.7~1.2の範囲で一括して反応（ワンショット）させたものなども使用できる。

【0043】本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)の粉体の製造方法としては特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

①ブロック状またはペレット状の(A)を冷凍粉碎法、氷結粉碎法等の方法で粉碎し、(A)の粉体を得る方法。

②(A)を溶解しない有機溶剤（例えばn-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなど）中で(A)の非分散体を形成させ、該非分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法（例えば特開平04-255755号公報明細書に記載の方法）。

③分散剤（例えばポリビニルアルコール、スチレンーメチルメタクリレート-マレイン酸共重合体のNa塩、ジ

イソブチレン-マレイン酸交互共重合体のNa塩など）を含有した水中で(A)の分散体を形成させ、該分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法（例えば特開平07-133423号および特開平08-120041号各公報明細書に記載の方法）。これらのうちでは、多量の有機溶剤を使用せずしかも所望の粒度の粉体が容易に得られる点で③の方法が好ましい。

【0044】該(A)のMnは通常10,000~60,000、好ましくは15,000~55,000である。Mnが10,000未満では所望の破断強度のスラッシュ成形体を得ることができず、60,000を越えると熱溶融時の溶融粘度が上昇し成形が困難になる場合がある。該(A)の重量平均分子量（以下Mw）は通常50,000~200,000、好ましくは60,000~100,000である。該(A)の分子量分布を示すMw/Mnは、耐熱性の点から通常2.4以下、とくに2以下が好ましい。上記および以下においてMwはMnと同様にゲルバーミネーションクロマトグラフィ（GPC）を用い、ポリスチレンなどの分子量標準サンプルから得た検量線を基に算出される値である。

【0045】該(A)の熱軟化開始温度は通常120~200°C、好ましくは130~150°Cである。熱軟化開始温度が120°C未満では樹脂粉末同士のプロッキングが発生し易く、200°Cを超えると平滑な表面を有する成形物を得ることが困難になる場合がある。該熱軟化開始温度はたとえば熱機械分析（TMA）により測定することができる。

【0046】本発明において使用される可塑剤(B)としては、フタル酸エステル類【フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジソデシル等】；脂肪族2塩基酸エステル類【アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等】；トリメリット酸エステル類【トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等】；脂肪酸エステル【オレイン酸ブチル等】；安息香酸エステル類【ポリエチレングリコール（重合度2~10）のジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコール（重合度2~10）のジ安息香酸エステル等】；脂肪族リン酸エステル類【トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルfosfate、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブチキシホスフェート等】；芳香族リン酸エステル類【トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート等】；ハロゲン脂肪族リン酸エステル類【トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート、トリス

(ジクロロプロピル) ホスフェート、トリス(トリブロモネオベンチル) ホスフェート等】; およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは安息香酸エステル類であり、特に好ましいものはポリエチレングリコールのジ安息香酸エステルである。

【0047】本発明のスラッシュ成形用材料において、(A)に対する該(B)の配合割合は、成型時の溶融粘度が適度で成形が容易である点および成型表皮の表面に(B)が経時にブリードしない点から、(A) 100重量部当たり2~80重量部、とくに5~50重量部が好ましい。

【0048】本発明で用いられるラジカル重合性不飽和基を分子中に2個以上含有する化合物(C)としては、(メタ)アクリル酸と多価アルコール類(2~10価またはそれ以上の多価アルコール。以下同様)とのエステル【例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等】;(メタ)アリルアルコールと2~6価またはそれ以上の多価カルボン酸類とのエステル【例えばジアリルフタレート、トリメリット酸トリアリルエステル等】;多価アルコール類のポリ(メタ)アリルエーテル【例えばペンタエリスリトールトリ(メタ)アリルエーテル等】;多価アルコール類のポリビニルエーテル【例えばエチレングリコールジビニルエーテル等】;多価アルコール類のポリプロペニルエーテル【例えばエチレングリコールジプロペニルエーテル等】;ポリビニルベンゼン類【例えばジビニルベンゼン等】およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ラジカル重合速度の点で、(メタ)アクリル酸と多価アルコール類とのエステル、アリルアルコールと多価カルボン酸類とのエステルおよび多価アルコール類のポリアリルエーテルであり、特に好ましいものはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートである。該(C)1分子中の不飽和基(非共役二重結合)数は通常2~10、好ましくは3~6である。官能基数が2未満では耐久性向上効果が不十分であり、10を越えると化合物(C)が高分子量となるため粘度が高くなり取り扱いが困難となる。該(C)は、ポリウレタンエラストマー(A)が光(紫外線)や熱により劣化する際に生じるラジカルを捕捉して(C)自体が重合し、その結果スラッシュ成形体に優れた耐光老化性および耐熱老化性等の長期耐久性を付与する作用を有する。

【0049】本発明における該(C)の使用量は、長期耐久性に優れるスラッシュ成形体を得る点で(A) 100重量部当たり、0.1~10重量部、とくに0.5~8重量部が好ましい。

【0050】本発明のスラッシュ成形用材料には、必要により安定剤、顔料および他の添加剤を任意に含有させることができる。

【0051】安定剤としては特に限定されず、公知の酸化防止剤および/または紫外線吸収剤を使用することができ、その量は(A) 100重量部あたり、通常5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。酸化防止剤としては、フェノール系【たとえば2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール等】;ビスフェノール系【たとえば2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等】;リン系【たとえばトリフェニルfosファイト、ジフェニルイソデシルfosファイト等】が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系【たとえば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等】;ベンゾトリアゾール系【たとえば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等】;サリチル酸系【たとえばフェニルサリシレートなど】;ヒンダードアミン系【たとえばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等】が挙げられる。

【0052】顔料としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができ、(A) 100重量部あたり、通常5重量部以下、好ましくは0.01~3重量部配合される。有機顔料としては、例えば不溶性もしくは溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物(酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等)、金属塩類【硫酸塩(硫酸バリウム等)、珪酸塩(珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム等)、炭酸塩(炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等)、磷酸塩(磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム等)】、金属粉末(アルミ粉末、鉄粉末、ニッケル粉末、銅粉末等)、カーボンブラック等が挙げられる。顔料の平均粒径についてはとくに限定はないが、通常0.5~1 μmである。

【0053】その他の添加剤としては、ブロッキング防止剤、離型剤、架橋剤、難燃剤等が挙げられる。該その他の添加剤の量は(A) 100重量部あたり、通常5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。

【0054】本発明のスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、たとえば下記の方法が例示できる。

- ① (A)の粉体、(B)、(C)および必要により添加剤を一括して混合装置で混合する方法。
- ② あらかじめ(B)、(C)および必要により添加剤を混合しておき、これを(A)の粉体と混合する方法。
- ③ (A)の粉体を製造する任意の段階であらかじめ(B)、(C)および必要により添加剤の一部または全

部を含有させておく方法。

これらうちでは製造工程の簡略化の点から②の方法が好ましい。

【0055】本発明のスラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。該粉体混合装置としては、高速剪断混合装置【例えばヘンシェルミキサー（商品名）等】、低速混合装置【例えばナウタミキサー、プラネタリーミキサー等】等が挙げられる。

【0056】本発明のスラッシュ成形用材料の平均粒径は100~400μm、好ましくは1120~300μm、特に好ましくは130~200μmである。平均粒径が50μm未満では粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込み成形が困難になり、400μmを越えると成形した表皮にピンホールが発生しやすくなる。また、100μm未満の粒子の割合は通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。20重量%を越えると粉塵が発生し作業環境が悪化するとともに粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込み成形が困難となることがある。なお、ここでいう平均粒径は【「TUB TEC」、レーゼンテック社製】などの粒度分布測定機で測定した篩い下50重量%の粒子径の値である。

【0057】また、安息角は通常35°以下、好ましくは33°以下であり、スパチュラ角は通常50°以下、好ましくは40°以下である。安息角およびスパチュラ角が上記範囲外であると粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉体が入り込み成形が困難となることがある。ここでいう安息角およびスパチュラ角の測定方法は、R. L. Caar : Chem. Eng., vol. 72, Jan. 18, p 163 (1965) および同Feb. 1, p 69 (1965) に記載の方法による。安息角およびスパチュラ角は、例えばホソカワミクロン（株）製「パウダーテスター」を用いて測定することができる。

【0058】本発明のスラッシュ成形用材料は、とくに自動車の内装材（たとえばインストルメントパネル、グラブドアカバー、コンソール、ドアトリムなど）の製造に好適に用いられる。

【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0060】実施例1

搅拌棒および温度計をセットした4つロフラスコに、M_nが1,000（ヒドロキシル価56.1）のポリブチレンアジペートモノオール50部とM_nが2,000（ヒドロシキル価56）のポリブチレンアジペートジオール730部からなる混合物780部（モル比1:7.

3）を投入し3mmHgの減圧下で110°Cに加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI230部、1,4-ブタンジオール36部および耐光安定剤【「イルガノックスB75」、チバスペシャリティケミカル製】1部を投入し、110°Cで10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート含量は5.8%であった。これを【プレポリマー1】とする。ビーカー内に該【プレポリマー1】222部を投入した後に、ポリビニルアルコール【「PVA-235」、（株）クラレ製】3部を溶解した分散液726部を添加し、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用して回転数9,000rpmで1分間混合した。この混合液を搅拌棒および温度計をセットした4つロフラスコに移し、搅拌しながらイソホロンジアミン（IPDA）25部を投入し、50°Cで10時間反応を行った。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粉体（G1）を調製した。該（G1）のM_nは50,000、M_w/M_nは1.9であり、熱軟化開始温度は170°Cであった。上記（G1）100部、ポリエチレングリコール（重合度8）ジ安息香酸エステル25部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート10部および酸化チタン【「タイペークR-820」、石原産業（株）製】1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100°Cで1時間熟成した後40°Cまで冷却し、ブロッキング防止剤（シリカ）【「サイリシア310」、富士デヴィソン化学（株）製】1部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料（S1）を得た。

【0061】実施例2

搅拌棒および温度計をセットした4つロフラスコに、M_nが500（ヒドロキシル価112.2）のポリヘキサメチレンイソフタレートモノオール25部とM_nが1,000（ヒドロシキル価112.2）のポリヘキサメチレンイソフタレートジオール668部からなる混合物693部（モル比1:13.36）を投入し、3mmHgの減圧下で110°Cに加熱して1時間脱水を行った。続いて水添MDI332部および耐光安定剤【「イルガノックスB75」、チバスペシャリティケミカル製】1部を投入し、100°Cで5時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート含量は5.1%であった。これを【プレポリマー2】とする。ビーカー内に該【プレポリマー2】220部を投入して、ポリビニルアルコール【「PVA-235」、（株）クラレ製】3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用して回転数9,000rpmで1分間混合した。この混合液を搅拌棒および温度計をセットした4つロフラスコに移し、搅拌しながらIPDA22部を投入し、50°Cで10時間反応を行った。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粉体（G2）を得た。

調製した。該(G2)のM_nは55,000、M_w/M_nは1.8であり、熱軟化開始温度は190°Cであった。上記(G2)100部、ポリエチレングリコール(重合度8)ジ安息香酸エステル25部、トリメチロールプロパントリアクリレート8部および酸化チタン[「タイペークR-820」、石原産業(株)製]1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100°Cで1時間熟成した後40°Cまで冷却し、ブロッキング防止剤としてシクロヘキシリマレイミド樹脂粉末1部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料(S2)を得た。

【0062】比較例1

攪拌棒および温度計をセットした4つロフラスコに、M_nが2,000(ヒドロシキル価56.1)のポリブチレンアジペートジオール730部を投入し、3mmHgの減圧下で110°Cに加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI230部、1,4-ブタンジオール36部および耐光安定剤[「イルガノックスB75」、チバスペシャリティケミカル製]1.0部を投入し、110°Cで10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート含量は5.8%であった。これを[プレポリマー3]とする。ビーカー内に該[プレポリマー3]222部を投入した後に、ポリビニルアルコール[「PVA-235」、(株)クラレ製]3部を溶解した分散液726部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9,000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つロフラスコに移し、攪拌しながらIPDA25部およびジブチルアミン1.1部を投入し、50°Cで10時間反応を行った。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粉体(G3)を調製した。該(G3)のM_nは47,000、M_w/M_nは2.6であり、熱軟化開始温度は170°Cであった。上記(G3)100部、ポリエチレングリコールジ安息香酸エステル25部、ジベンタエリスリトールペンタクリレート10部および酸化チタン[「タイペークR-820」、石原産業(株)製]1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100°Cで1時間熟成した後40°Cまで冷却し、ブロッキング防止剤(シリカ)[「サイリシア310」、富士デヴィソン化学製]1部を添加して比較のスラッシュ成形用材料(S3)を得た。

【0063】物性測定例1

実施例1~2および比較例1で得た(S1)~(S3)をそれぞれ220°Cに加熱した金型に10秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。破断強度および伸び率(25°C)、低温破断強度および伸び率(-35°C)、

硬度: JIS-K6301に準じて測定した。

外観: シート表面の色ムラを下記評価基準で目視判定した。

○: 均一、△: 僅かに色ムラが確認できる、×: 色ムラ有り

【0064】

【表1】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	
伸び率 (%)	360	330	320	
破断強度 (MPa)	12	11	13	
低温伸び率 (%)	250	275	280	
低温破断強度(MPa)	20	18	17	
硬度 (JISA)	75	73	73	
外観	○	○	○	

【0065】物性測定例2

物性測定例1と同様にして得た(S1)~(S3)の各成形シートをモールド内にセットした状態でその上にウレタンフォーム形成成分[EOチップドポリプロピレントリオール(数平均分子量5,000)95部、トリエタノールアミン5部、水2.5部、トリエチルアミン1部およびポリメリックMDI61.5部からなる]を添加し発泡密着させ、(S1)~(S5)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体を得た。これらの成形体を120°Cの循風乾燥器内で500時間熱処理した後、該成形体からウレタンフォームをとり除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。

伸び率(25°C、-35°C): JIS-K6301に準じて測定した。

外観: 下記評価基準で目視判定した。

○: 変化無し、×: 変化有り

【0066】

【表2】

	実施例		比較例	
	1	2	1	
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	
熟処理後の伸び (%)	300	370	240	
(25°C)				
熟処理後の伸び (%)	110	98	65	
(-35°C)				
外観	○	○	×	

【0067】物性測定例3

物性測定例2で得た(S1)～(S3)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体をそれぞれブラックパネル温度83°Cのカーボンアークフェードメーター内で400時間処理した。処理後成形体からウレタンフォームを取り除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。
伸び率(25°C, -35°C) : JIS-K6301に準じて測定した。

外観：下記評価基準で目視判定した。

○：変化無し、×：変化有り

【0068】

【表3】

	実施例		比較例	
	1	2	1	
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	
フェードメータ処理後の伸び (%)	260	270	180	
(-35°C)				
フェードメータ処理後の伸び (%)	135	140	100	
(-35°C)				
外観	○	○	×	

【0069】

【発明の効果】本発明のポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料は下記の効果を有する。

1. とくに耐光老化性および耐熱老化性等の耐久性に優れる成形体を得ることができる。
2. 適度な硬度を有し、低温での柔軟性(ソフト感)に優れる成形体を得ることができる。

上記効果を奏すことから本発明のスラッシュ成形用材料から得られる成型体は、インストルメントパネルをはじめ各種自動車内装材として特に有用である。また、表皮付きソファー等のインテリア家具など他の成形品への応用も可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 松浦 一成
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 竹内 善人
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 鵜飼 順三
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 野村 真人
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 中西 幸一
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CK021 CK031 CK041 EA047
ED027 EH036 EH076 EH077
EH096 EH126 EH146 EW046
EW056 FD026 FD050 FD070
FD090 FD147 GN00 HA09